

19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift  
10 DE 195 21 096 A 1

21 Aktenzeichen: 195 21 096.4  
22 Anmeldetag: 9. 6. 95  
43 Offenlegungstag: 12. 12. 96

51 Int. Cl.<sup>8</sup>:  
C 08 F 2/10  
C 08 F 20/34  
C 08 F 20/60  
// D21H 21/10, C02F  
1/56

DE 195 21 096 A 1

71 Anmelder:  
Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der  
angewandten Forschung e.V., 80636 München, DE

74 Vertreter:  
PFENNING MEINIG & PARTNER, 80336 München

72 Erfinder:  
Jaeger, Werner, Dr., 14532 Kleinmachnow, DE;  
Zimmermann, Arvid, Dipl.-Chem., 13187 Berlin, DE;  
Reichert, Karl-Heinz, Prof. Dr., 14050 Berlin, DE;  
Zeitz, Katrin, Dipl.-Chem., 10115 Berlin, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

54 Verfahren zur Herstellung von Dispersionen wasserlöslicher Vinylpolymerer und Stabilisator zur  
Durchführung des Verfahrens

57 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von  
Dispersionen wasserlöslicher kationischer Vinylpolymerer,  
die als Prozeßhilfsmittel für Trennprozesse z. B. als Flok-  
kungshilfsmittel, Koagulationsmittel, Retentionsmittel und  
Entwässerungsbeschleuniger eingesetzt werden können. Die  
Herstellung der Dispersionen erfolgt durch radikalische  
Homopolymerisation kationischer, hydrophob modifizierter  
Vinylmonomerer oder deren Copolymerisation mit wasser-  
löslichen Vinylmonomeren in wäßrigen Salzlösungen. Dabei  
werden als Dispersionsstabilisatoren Blockcopolymere ver-  
wendet, die aus einem kationischen Vinylmonomer und  
Ethylenoxid gebildet werden.

DE 195 21 096 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen  
BUNDESDRUCKEREI 10. 96 602 050/312

8/26

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Dispersionen wasserlöslicher kationischer Vinylpolymerer unter Verwendung von Blockcopolymeren, die aus einem kationischen Vinylmonomer und Ethylenoxid gebildet werden, als Dispersionsstabilisatoren. Die Erfindung betrifft weiterhin die Dispersionsstabilisatoren zur Durchführung des Verfahrens. Dabei werden bei stetig niedrigen Viskositäten der Reaktionsmischung und mit bis zu hohen Umsätzen konstanter Reaktionsgeschwindigkeit langzeitstabile Dispersionen gebildet. Die Polymerdispersionen können durch einfaches Verdünnen mit Wasser in Lösung gebracht und dann als Prozeßhilfsmittel für Trennprozesse eingesetzt werden.

Wasserlösliche, kationische Vinylpolymere werden technisch in großem Umfang als Prozeßhilfsmittel für die Durchführung von Trennprozessen durch z. B. Flokkung, Koagulation, Retention und Entwässerung genutzt. Sie gelangen u. a. in der Wasseraufbereitung und Abwasserreinigung, der Papier-, Kohle- und Erzindustrie, Erdölgewinnung und der Nahrungsgüterwirtschaft zum Einsatz. Bei meist geringen Einsatzmengen haben sie z. T. technologiebestimmende Bedeutung erlangt. Die Herstellung dieser Polymeren erfolgt durch radikalische Homo- oder Copolymerisation in homogener oder heterogener Phase (C.L. McCormick, J. Bock und D. N. Schulz: Water-Soluble Polymers, in: Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Wiley, New York 1989, vol. 17, S. 730ff). Die homogene Lösungspolymerisation in Wasser hat den Nachteil, daß bereits bei Polymergehalten unterhalb 10 Masse-% hochviskose Systeme vorliegen, die eine weitere Erhöhung des Wirkstoffgehaltes nicht zulassen. Der niedrige Polymeranteil im Finalprodukt führt zu schlechten Raumzeit-Ausbeuten bei der Synthese und zu erhöhten Transportkosten beim Transport zum Anwender. Die Invers-Emulsionspolymerisation in organischen Lösungsmitteln als Trägerphase ergibt wesentlich höhere Feststoffgehalte. Sie hat aber den Nachteil, daß das Arbeiten mit Lösungsmitteln besondere Schutzmaßnahmen erfordert und daß bei der Applikation der Produkte die gesamten Lösungsmittel in die Umwelt gelangen (H. Dautzenberg, W. Jaeger, J. Kötz, B. Philipp, Ch. Seidel, D. Stscherbina: Polyelectrolytes. Carl Hanser Verlag, München 1994, S. 13ff). Die Invers-Suspensionspolymerisation in hydrophoben, brennbaren Lösungsmitteln als Trägerphase schließlich führt nach Isolierung und Trocknung der Polymeren zu pulverförmigen Produkten. Der mehrstufige Prozeß ist jedoch kostenintensiv und benötigt viel Energie (H. Spoor, Angewandte Makromolekulare Chemie 123/124 (1984) S. 1ff).

Alternativ wurde deshalb die Herstellung von Dispersionen wasserlöslicher Polymerer ohne organische Lösungsmittel als Trägerphase vorgeschlagen. Die EP 183 466 beschreibt die Polymerisation wasserlöslicher Monomerer in wäßrigen Lösungen anorganischer Salze in Gegenwart von Polyolen mit Molekulargewichten bis 600 g/mol und/oder Polyelektrolyten, die durch Homopolymerisation ionischer Vinylmonomerer oder deren statistische Copolymerisation gewonnen wurden, als Dispersionsstabilisatoren. Das Canad. Pat. 2 096 472 (DEP 42 16 167.3 1992/05/18) beschreibt die Polymerisation einer Kombination von wasserlöslichen und hydrophoben Monomeren, ggf. in Kombination mit einem amphiphatischen Monomer, in Gegenwart eines Polyalkylenethers oder eines Polyelektrolyten, der mit dem dispergierten Polymer unverträglich ist und Molekulargewichte

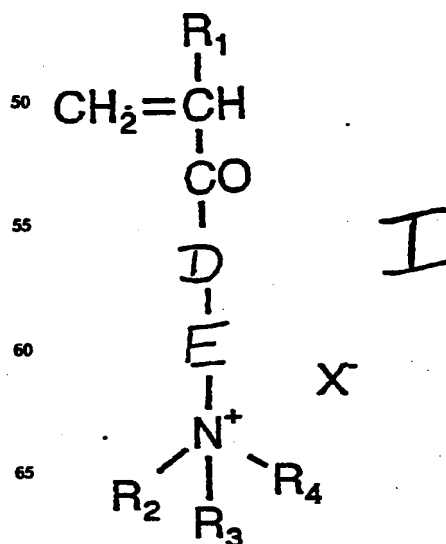
<  $5 \cdot 10^5$  g/mol hat. Letzterer dient als Dispersionsstabilisator. Bevorzugt wird Poly(diallyldimethylammoniumchlorid) verwendet. Das resultierende dispersionsbildende Polymer hat Molmassen von wenigstens 106 g/mol.

Der Nachteil des Verfahrens nach der EP 183 466 besteht darin, daß die Viskosität der resultierenden Dispersionen noch vergleichsweise hoch ist. Von besonderem Nachteil aber ist, daß im Verlauf der Polymerisation Viskositätsmaxima durchlaufen werden, die der Viskosität von Lösungspolymerisationen entsprechen und deshalb die Prozeßtechnik erschweren. Der Nachteil des Canad. Pat. 2 096 472 ist, daß erhebliche Mengen an Dispersionsstabilisator, und zwar bis zu 80 Masse-% bezogen auf eingesetzte Monomere, zur Anwendung kommen. Auch hier kann die Viskosität des polymerisierenden Systems größer sein als die Viskosität des Endproduktes. Nachteilig bei beiden genannten Verfahren ist, daß die resultierenden Dispersionen bereits nach relativ kurzen Zeiten koagulieren und dadurch die Lagerfähigkeit beschränkt ist.

Es ist daher die Aufgabe der Erfindung, in einem technologisch einfachen Syntheseverfahren langzeitstabile Dispersionen wasserlöslicher kationischer Vinylpolymer herzustellen, wobei während der gesamten Reaktion eine niedrige Viskosität des polymerisierenden Systems eingehalten werden soll. Verfahrensgemäß wird die Aufgabe durch die kennzeichnenden Merkmale des Anspruchs 1 in Bezug auf den Stabilisator durch die kennzeichnenden Merkmale des Anspruchs 6 gelöst. Die Unteransprüche zeigen vorteilhafte Weiterbildungen auf.

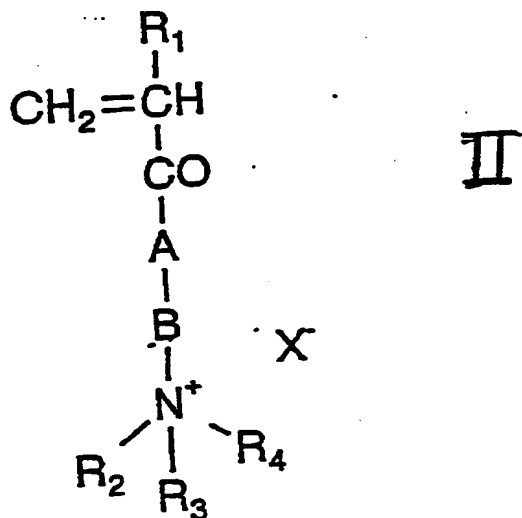
Erfindungsgemäß wird somit so vorgegangen, daß wasserlösliche hydrophob modifizierte Vinylmonomere radikalisch in wäßrigen Salzlösungen homopolymerisiert oder mit geeigneten Comonomeren copolymerisiert werden, wobei als Dispersionsstabilisatoren Blockcopolymere aus einem kationischen Vinylmonomer und Ethylenoxid verwendet werden.

Als Dispersionsstabilisatoren werden Blockcopolymere aus einem kationischen Vinylmonomer und Ethylenoxid verwendet. Der kationische Block des Dispersionsstabilisators wird aus Monomeren der allgemeinen Formel I gebildet,



in der  $R_1$  Wasserstoff oder einen Methylrest,  $R_2$  und  $R_3$  einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen,  $R_4$  einen Alkylrest mit 1–6 Kohlenstoffatomen, oder einen Benzylrest, D die Gruppierung NH oder O und E einen Alkylrest oder Hydroxyalkylrest mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, und  $X^-$  ein Halogenid, Acetat oder Methosulfat bedeuten. Weiterhin kann der kationische Block des Blockcopolymeren aus den Monomeren Diallyldimethylammoniumchlorid, Vinylpyridiniumhalogenid, N-Vinylimidazol oder N-Vinylimidazoliumhalogenid gebildet werden. Der kationische Block hat eine Molmasse zwischen 1000 und 300 000 g/mol. Die Molmasse des Polyethylenoxiblocks liegt zwischen 200 und 20 000 g/mol. Die Synthese des Blockcopolymeren kann nach Angaben in "Macromolecular Design, Concept and Practicell", Hrsg. Munmaya K. Mishra, Polymer Frontiers International, Inc. Hopewell, USA, S. 265 ff. und 313 ff. über folgende Stufen erfolgen: 1. Synthese eines Makroinitiators durch Umsetzung von Polyethylenglykol mit Azobisisobutyronitril 2. Polymerisation des kationischen Monomer nach Kettenstart durch den Makroinitiator.

Als wasserlösliche, hydrophob modifizierte Vinylmonomere können sowohl kationische als auch nichtionische Monomere eingesetzt werden. Kationische hydrophobe Vinylmonomere haben bevorzugt die allgemeine Formel II,



worin  $R_1$  Wasserstoff oder einen Methylrest,  $R_2$  und  $R_3$  einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen,  $R_4$  einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder einem Benzylrest, A die Gruppierung NH oder O und B einen Alkylrest oder Hydroxyalkylrest mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen bedeuten.  $X^-$  stellt ein Halogenid, Acetat oder Methosulfat dar.

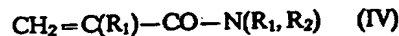
Nichtionische hydrophobe Vinylmonomere weisen bevorzugt die allgemeine Formel III auf.



worin  $R_1$  Wasserstoff oder einen Methylrest, A die Gruppierung NH oder O und  $R_2$  einen Alkylrest mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen bedeutet.

Als Comonomere können sowohl kationische als auch nichtionische wasserlösliche Vinylmonomere verwen-

det werden. Kationische wasserlösliche Comonomere haben bevorzugt ebenfalls die allgemeine Formel II, jedoch bedeuten dann  $R_1$  Wasserstoff oder einen Methylrest,  $R_2$ ,  $R_3$  und  $R_4$  einen Methyl- oder Ethylrest, A die Gruppierung NH oder O und B einen Alkylrest oder Hydroxyalkylrest mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen.  $X^-$  stellt ein Halogenid oder Methosulfat dar. Weitere bevorzugte kationische Comonomere sind Diallyldimethylammoniumchlorid, Vinylpyridiniumhalogenid, N-Vinylimidazol und N-Vinylimidazoliumhalogenid. Nichtionische wasserlösliche Comonomere haben bevorzugt die allgemeine Formel IV.



Es bedeuten  $R_1$  Wasserstoff oder einen Methylrest,  $R_2$  und  $R_3$  Wasserstoff, einen Alkylrest oder einen Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen. Als nichtionisches wasserlösliches Comonomer kann N-Methyl-N-vinylacetamid eingesetzt werden.

Homopolymerisationen können nur mit den wasserlöslichen, hydrophob modifizierten kationischen Vinylmonomeren der allgemeinen Formel II durchgeführt werden. Copolymerisationen mit den genannten kationischen und/oder nicht ionischen wasserlöslichen Vinylmonomeren können z. B. mit den hydrophob modifizierten kationischen Vinylmonomeren der allgemeinen Formel II als auch mit den nichtionischen hydrophoben Vinylmonomeren der allgemeinen Formel III erfolgen.

Die Polymerisationen werden in wäßrigen Salzlösungen durchgeführt. Als Salze können anorganische Salze wie Natriumchlorid, Natriumsulfat, Ammoniumchlorid, Ammoniumsulfat, Ammoniumcarbonat, Natriumdihydrogenphosphat, Dinatriumhydrogenphosphat sowie niedermolekulare polymere Ammoniumsalze mit Molmassen < 80 000 g/mol, z. B. Poly(dimethyldiallylammoniumchlorid), oder deren Mischungen verwendet werden. Die Salze werden in Mengen größer als 10 Masse-%, bezogen auf die Gesamtmasse des Reaktionsansatzes, eingesetzt.

Zu Herstellung der Dispersionen wird z. B. ein hydrophobes Monomer der allgemeinen Formel II oder eine Mischung dieser Monomeren oder eine Mischung von 1 bis 50 Masse-% hydrophobe Monomere der allgemeinen Formel II, 0 bis 25 Masse-% hydrophobe Monomere der allgemeinen Formel III und 99 bis 50 Masse-% kationische und/oder nichtionogene Comonomere (z. B. Strukturen II und IV, Diallyldimethylammoniumchlorid, N-Methyl-N-Vinylacetamid), wobei die Summe der Monomeren und Comonomeren 100 Masse-% ist, in einer wäßrigen Salzlösung gelöst. Die wäßrige Salzlösung enthält entweder anorganische Salze oder aber niedermolekulare polymere Ammoniumsalze in Mengen zwischen 10 Masse-%, bezogen auf die Gesamtmasse des Reaktionsansatzes, bis zur Sättigungsgrenze. Der Anteil aller Monomeren beträgt 10 bis 75 Masse-%, bezogen auf die Gesamtmasse des Reaktionsansatzes. Anschließend werden zwischen 1 und 10 Masse-%, bezogen auf die Gesamtmasse der eingesetzten Monomeren, des Dispersionsstabilisators zugegeben. Die Polymerisation erfolgt im Temperaturbereich 30 bis 90°C, bevorzugt im Bereich 40 bis 60°C, unter Inertgas. Sie wird gestartet mit üblichen radikalischen Initiatoren, z. B., z. B. 2,2'-Azobis(2-amidinpropan)hydrochlorid. Die Monomere können zu Beginn der Reaktion vorgelegt oder im Verlauf der Reaktion zudosiert werden. Der Initiator kann zu Beginn der Reaktion vollständig oder anteilig zugegeben werden; im letzteren Fall wird die restliche

Menge im Verlauf der Reaktion dosiert. Die eingesetzte Initiatormenge beträgt  $10^{-3}$  bis 2 Masse-%, bezogen auf den gesamten Reaktionsansatz. Der Endumsatz der Monomeren ist > 98 Masse-%, die Polymerisationszeiten liegen zwischen 30 Minuten und 9 Stunden. Die Molmasse der Polymeren ist  $> 10^6$  g/mol. Die Viskositäten der Dispersionen sind  $< 10$  mPas.

Die resultierende Polymerisation kann durch Verdünnen mit Wasser in anwendungsbreite Polymerlösungen überführt werden.

Das neue Verfahren zur Herstellung von Dispersionen wasserlöslicher kationischer Vinylpolymerer bietet gegenüber den bekannten Verfahren folgende Vorteile:

1. Die Polymerisation verläuft bis zu hohen Umsätzen mit konstanter Geschwindigkeit.
2. Es werden Dispersionen niedriger Viskosität gebildet. Die Viskosität der Enddispersion liegt nur wenig oberhalb der Viskosität der Ausgangsmischung von Monomeren, Salz, Stabilisator und Wasser. Zwischenzeitlich erfolgt keine Viskositäts-erhöhung.
3. Die Enddispersion ist über lange Zeit stabil. Eventuell gebildete Bodensätze können auch nach mehrmonatiger Lagerung durch einfaches Schüt-  
teln redispersiert werden.

Das Verfahren wird durch die folgenden Beispiele näher erläutert werden. Die Beispiele stellen jedoch keine Einschränkungen dar.

#### Beispiel

Ein thermostatisierbarer innentemperatureregelter Doppelmantelreaktor mit Rührer, Rückflußkühler, Temperaturkühler und Gaseinleitungs-  
vorrichtung wird mit 238,2 g einer 75-prozentigen wäßrigen Lösung von Methacryloyl-oxyethyl-dimethylbenzylammoniumchlorid, 159 g Natriumchlorid, 9 g Stabilisator (Blockcopolymer mit einem Block aus Polyethylenoxid der Molmasse 2000 g/mol und einem Block aus Poly(methacryloyl-oxyethyl-trimethylammoniumchlorid) der Molmasse 14000 g/mol) und 731 g Wasser gefüllt. Dann wird die Apparatur unter ständigem Rühren 1 Stunde mit Stickstoff gespült und danach auf  $50^\circ\text{C}$  temperiert. Danach wird eine Lösung von 2,44 g 2,2'-Azobis(2-amidinopropan)-hydrochlorid in 10 ml Wasser zugegeben. Unter ständigem Rühren wird der Ansatz bei  $50^\circ\text{C}$  gehalten. Die Viskosität bleibt über die gesamte Reaktionsdauer konstant. Nach 60 Minuten ist die Reaktion beendet, der Endumsatz beträgt 99%. Die Dispersion hat eine Viskosität von 6,5 mPas. Die Molmasse des Polymeren beträgt  $2 \cdot 10^6$  g/mol.

#### Beispiel 2

Bei gleicher Verfahrensweise wie in Beispiel 1 werden 130,4 g Methacryloyl-oxyethyl-dimethylbenzylammoniumchlorid, 76 g Acrylamid, 159 g Natriumchlorid, 9 g des Stabilisators aus Beispiel 1 und 794 g Wasser eingesetzt. Nach 60 Minuten ist die Reaktion beendet.

Der Endumsatz ist 98%, die Viskosität der resultierenden Dispersion beträgt 9 mPas.

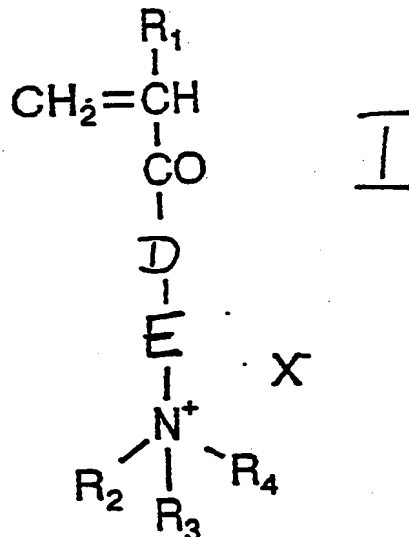
#### Beispiel 3

Bei gleicher Verfahrensweise wie in Beispiel 1 werden 130,4 g Methacryloyl-oxyethyl-dimethylbenzylammoni-

umchlorid, 240 g Acrylamid, 159 g Natriumchlorid, 9 g des Stabilisators aus Beispiel 1 und 630 g Wasser eingesetzt. Nach 70 Minuten ist die Reaktion beendet. Der Endumsatz ist 98%.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Dispersionen wasserlöslicher kationischer Vinylpolymerer durch radikalische Homopolymerisation wasserlöslicher, kationischer hydrophob modifizierter Vinylmonomere oder durch radikalische Copolymerisation dieser Vinylmonomeren oder wasserlöslicher, nichtionischer, hydrophober Vinylmonomere mit wasserlöslichen, kationischen und/oder wasserlöslichen neutralen Vinylmonomeren in wäßrigen Salzlösungen unter Verwendung eines wasserlöslichen Initiators und in Gegenwart eines Stabilisators, dadurch gekennzeichnet, daß als Stabilisator ein Blockcopolymer aus einem kationischen Vinylmonomer und Ethylenoxid eingesetzt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der kationische Block des Blockcopolymeren aus Monomeren der allgemeinen Formel I gebildet wird,



worin  $R_1$  Wasserstoff oder einen Methylrest,  $R_2$  und  $R_3$  einen Alkylrest mit 1–6 Kohlenstoffatomen,  $R_4$  einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder einen Benzylrest D die Gruppierung NH oder O und E einen Alkylrest oder Hydroxylalkylrest mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen und  $X^-$  ein Halogenid, Acetat oder Methosulfat bedeuten.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der kationische Block des Blockcopolymeren aus den Monomeren Diallyldimethylammoniumchlorid, Vinylpyridiniumhalogenid, N-Vinylimidazol oder N-Vinylimidazoliumhalogenid gebildet wird.

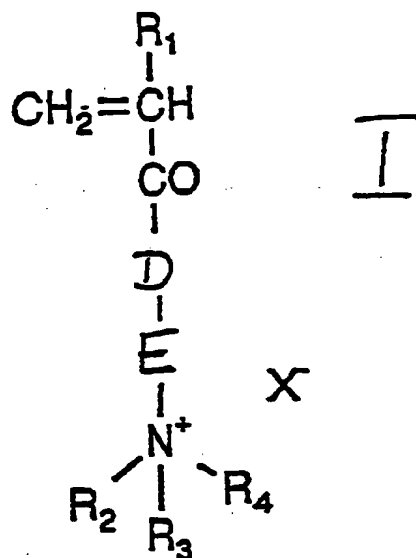
4. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Stabilisator in Mengen von 1 bis 10 Masse-%, bezogen auf die Masse der eingesetzten Monomeren, zur Anwendung kommt.

7

5. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation im Temperaturbereich von 30—90°C durchgeführt wird.

6. Stabilisator zur Durchführung des Verfahrens nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Stabilisator ein Blockcopolymer aus einem kationischen Vinylmonomer und Ethylenoxid ist.

7. Stabilisator nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß der kationische Block des Blockcopolymeren aus Monomeren der allgemeinen Formel I gebildet wird.



8. Stabilisator nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß der kationische Block des Blockcopolymeren aus den Monomeren Diallyldimethylammoniumchlorid, Vinylpyridiniumhalogenid, N-Vinylimidazol oder N-Vinylimidazoliumhalogenid gebildet wird.

9. Stabilisator nach mindestens einem der Ansprüche 5 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß der kationische Block des Blockpolymeren eine Molmasse zwischen 1000 und 300 000 g/mol hat.

10. Stabilisator nach mindestens einem der Ansprüche 6 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Polyethylenoxidblock des Blockcopolymeren eine Molmasse zwischen 200 und 20 000 g/mol hat.

- Leerseite -